Beitrag

zur

Kenntniss stereoisomerer Thiosemicarbazide.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 8. August 1894

von

Hermann Ilgen

aus Crimmitschau (Sachsen).

OPPONENTEN:

Hr. Cand. techn. P. Weber.
- Cand. phil. E. Müller.
- Dr. phil. G. Pistor.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0010

Einleitung.

W. Marckwald hatte gefunden, dass manche Thiosemicarbazide in zwei isomeren Formen auftreten und hat die Untersuchung und Aufklärung dieser Erscheinung in einer Abhandlung: „Ueber stereoisomere Thiosemicarbazide“ (Ber. 25, 3098) beschrieben.

Er stellte sich die zu untersuchenden Thiosemicarbazide dar durch Vermischen äquimolecularer Mengen von Senföl und Hydrazin in alkoholischer Lösung unter Abkühlung. Er fand, dass sich obige Erscheinung im Wesentlichen wiederholte bei allen Thiosemicarbaziden, welche er aus aliphatischen oder aromatischen Senfölen und Phenyl- bzgl. p-Tolylhydrazin erhielt, dagegen zeigte sich dieselbe Erscheinung bei anderen Thioharnstoffen nicht.

Das Phänomen erklärte sich so, dass beim Schmelzen des Carbazids oder, wie sich im Laufe der Untersuchung herausstellte, auch beim Kochen der alkoholischen Lösung des Carbazids mit Salzsäure eine Umlagerung in eine höher schmelzende, isomere Verbindung stattfindet. Die beiden Verbindungen wurden zunächst als α- und β-Thiosemicarbazid bezeichnet,

und zwar die zuerst entstehende, labile, die zugleich die leichter schmelzbare war, als α-Verbindung. Die Rückverwandlung der β-Verbindung in die α-Verbindung gelang nicht. Die nähere Untersuchung dieser Isomerie-Erscheinung wurde bei den beiden Diphenylthiosemicarbaziden aus Phenylsenföl und Phenylhydrazin durchgeführt. — Aus ihnen wurden durch Einwirkung von Jodmethyl zwei verschiedene Additionsproducte erhalten. Da diese beiden Salze beim Kochen mit Alkalien Methylmerkaptan abspalteten, war anzunehmen, dass die Methylgruppe an Schwefel gebunden sei, und dass demnach in beiden Carbaziden ein an Schwefel gebundenes und durch Methyl ersetzbares Wasserstoffatom enthalten sein müsse. Somit konnte man vielleicht, wenn man die beiden Diphenylthiosemicarbazide als structurisomer auffasste, durch folgende Formeln ihre Verschiedenheit darstellen:

$$C_6H_5 . N = C(SH) - NH . NHC_6H_5$$

und

$$C_6H_5NH - C(SH) = N . NHC_6H_5.$$

Marckwald zeigte jedoch durch weitere Versuche, dass man aus beiden Carbaziden durch Ersatz der Hydrosulfürgruppe durch die Anilgruppe stets ein und dasselbe Guanidinderivat erhalte, was nach obigen Formeln nicht der Fall sein dürfte. Ebenso widerspricht der Annahme, dass in einem der beiden Carbazide der Atomcomplex NH . NH . C_6H_5 enthalten sei, der Umstand, dass beim Kochen der Verbindung mit

alkoholischem Kali keine Veränderung eintritt, während man erwarten sollte, dass, wie bei dem Diphenylthiocarbazid (E. Fischer, Ann. 190, 119) und anderen Verbindungen, in denen jene Atomgruppirung angenommen werden muss, eine Umwandlung der Hydrazo- in die Azo-Gruppe unter Farbstoffbildung stattfände.

Ebensowenig stimmten andere structurisomere Constitutionsformeln mit dem Verhalten der Carbazide überein.

Marckwald nahm nun an, dass die Verschiedenheit isomerer Carbazide auf Stereo-Isomerie beruhe und gab nach der Hantzsch'schen Schreibweise und Nomenclatur den Carbaziden folgende Formeln:

$$\alpha \quad \begin{matrix} C_6H_5 . NH^{(1)} . C . (SH^{(3)}) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ C_6H_5 . NH^{(2)} . N. \end{matrix}$$

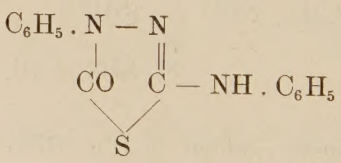
$$\beta \quad \begin{matrix} C_6H_5 . NH^{(1)} . C . (SH^{(3)}) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad N . NH^{(2)} . C_6H_5. \end{matrix}$$

Er bezeichnete, indem er die (SH)-Gruppe als Richtschnur annahm, die α-Verbindung als Anti-, die β- als Syn-Verbindung.

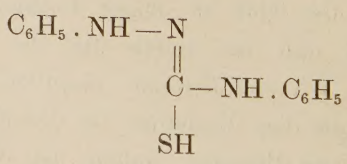
Dass in der That in obigen Formeln einmal die mit 1 und 2 und das andere Mal die mit 3 und 2 bezeichneten Wasserstoffatome räumlich sich näherstanden, zeigte das Verhalten der Carbazide bei der Einwirkung von Phosgen, indem bei der α-Verbindung die Wasserstoffatome 1 und 2, bei der β-Ver-

bindung 2 und 3 unter Bildung von Salzsäure abgespalten werden. Dementsprechend unterscheiden sich auch die beiden Reactionsproducte. Der aus dem α-Carbazid erhaltene Körper besitzt saure Eigenschaften, löst sich in Alkalien und besitzt demnach noch die unveränderte Hydrosulfürgruppe, was auch nach Einwirkung von Methyljodid durch Abspaltung von Merkaptan bewiesen wurde, während der aus dem β-Carbazid erhaltene Körper völlig indifferent gegen Säuren, wie gegen Basen war. Dieser letztere Körper, das Phenylanilidothiobiazolon war bereits von Freund (Ber. 21, 2456; Ber. 23, 2821; Ber. 24, 4178) erhalten worden und zwar durch Eintragen von Diphenylthiosemicarbazid in Phosgenlösung. Dabei entsteht Salzsäure und ein Körper, der an Stelle von zwei Wasserstoffatomen des Carbazids eine Carbonylgruppe enthält.

Freund nahm für ihn die Constitutionsformel

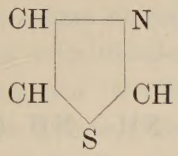


an, indem er ihn aus dem Carbazid von der Formel:



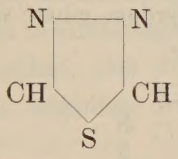
entstehen liess.

Nach der Hantzsch'schen Nomenclatur, der einen Körper:



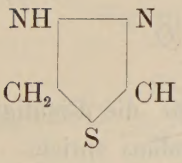
„Thiazol“

nennt, gelangt man über



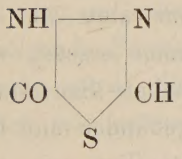
„Thiobiazol“

und



„Thiobiazolin“

zum

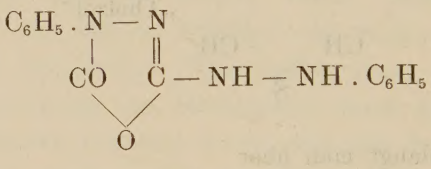


„Thiobiazolon“.

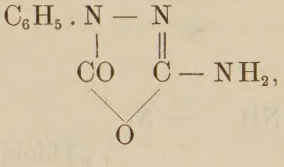
Demnach ist das aus dem Diphenylthiosemicarbazid erhaltene Thiobiazolon, wie schon erwähnt, mit: „Phenylanilidothiobiazolon“ zu bezeichnen.

Für die Richtigkeit der Annahme dieser Fünfringbildung erbrachte Freund mehrere Beweise. Bei-

spielsweise erhielt er durch starke Reduction des aus dem Diphenylcarbazid mit Phosgen erhaltenen Oxy-Biazolons:



einmal Anilin und ausserdem einen von ihm bereits früher entdeckten Körper



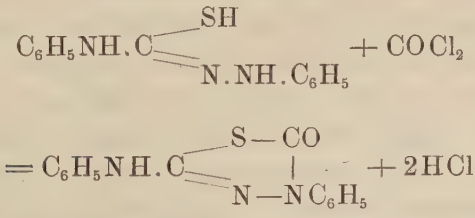
welche Spaltung sehr für die Richtigkeit der Constitutionsformel des Biazolons spricht.

Ferner wird bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxy-Biazolone stets nur ein Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt, ein Beweis dafür, dass dies eine ersetzbare Sauerstoffatom doppelt an ein Kohlenstoffatom gebunden und dass das zweite an der Ringbildung betheiligt sein muss. Ebenso spricht für die Annahme, dass nur der Sauerstoff der Carbonylgruppe ersetzt wurde, die ausserordentliche Beweglichkeit der gebundenen Chloratome, da z. B. mit Wasser der gechlorte Körper leicht wieder in das ursprüngliche Biazolon und Salzsäure zerfällt, und

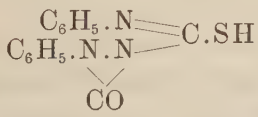
ferner die Chloratome sehr leicht gegen Schwefel, Imid oder Wasserstoff austauschbar sind.

Bei der Annahme obigen Fünfringes muss immer ein vorhandenes vermittelndes Sauerstoff- oder Schwefelatom angenommen werden, was mit dem Verhalten ähnlicher Körper, die wohl die —NH—NH-Gruppe, aber kein vermittelndes Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten und daher mit Phosgen nicht reagiren können, in Einklang steht.

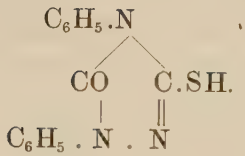
Nach diesen Ausführungen Freund's würde also, wie schon erwähnt, das β-Diphenylthiosemicarbazid mit Phosgen in folgender Weise reagiren:



Dem aus dem α-Carbazid entstehenden Product konnten nun folgende Formeln gegeben werden, da, wie schon gezeigt wurde, die Hydrosulfürgruppe noch in ihm enthalten sein müsse:



oder



Marckwald zeigte nun aber, dass der aus dem Producte durch Eliminirung des Schwefels entstehende Körper in seinem Verhalten nur mit der zweiten Formel in Einklang steht; während nach der ersten Formel eine Verbindung von ausgesprochenem basischen Charakter, die vor Allem gegen Wasser, Alkalien u. s. w. äusserst unbeständig sein müsse, resultiren würde, ist nach der zweiten Formel nur eine schwach basische, durchaus beständige Verbindung zu erwarten, was in der That auch zutrifft. Diesem entschwefelten Körper entspricht nach der Hantzsch'schen Nomenclatur der Name: „Diphenylimidobiazolon", während die diesen Körper liefernde Schwefelverbindung mit Diphenylimidobiazolonyl-μ-merkaptan zu bezeichnen ist.

Es ist somit der Nachweis erbracht, dass die für die beiden isomeren Carbazide angenommenen Constitutionsformeln dem Verhalten derselben sehr gut entsprechen.

Marckwald fand, wie schon erwähnt, diese Isomerie-Erscheinung bei allen Thiosemicarbaziden, die er aus p-Tolylhydrazin bez. Phenylhydrazin und aromatischen oder aliphatischen Senfölen darstellte.

Die Untersuchung dieser interessanten Erschei

nung auf weitere Thiosemicarbazide auszudehnen, wurde ich durch Herrn Dr. W. Marckwald veranlasst und führte dieselbe unter Anleitung von Herrn Dr. Berndt aus.

Ich arbeitete mit Thiosemicarbaziden, die ich aus substituirten Phenylhydrazinen und Phenyl-, Methyl-, Aethyl- und Allyl-Senföl erhielt.

Experimenteller Theil.

Vor der Besprechung der im Laufe der Untersuchung dargestellten Thiosemicarbazide erscheint es angezeigt, einiges über die Methode der Darstellung und Untersuchung und der allgemeinen Eigenschaften derselben zu sagen.

Als Lösungsmittel der beiden Reagentien, Hydrazin und Senföl, wurde fast immer Alkohol benutzt, und zwar wurden das Hydrazin und das Senföl für sich in äquimolecularen Mengen gelöst und mit einander in der Kälte unter Umschütteln vermischt. Aether als Lösungsmittel zu benutzen, war nicht angängig, da ich fand, dass bei einigen versuchsweise in ätherischer Lösung dargestellten Carbaziden bisweilen eine theilweise, manchmal sogar eine vollständige Umlagerung in die höher schmelzende Verbindung stattgefunden hatte. Einige Schwierigkeiten bei der Darstellung der Carbazide bereiteten einige Hydrazine, die nur sehr schwer in kaltem Alkohol löslich waren und die ich deshalb, um nicht eine allzuverdünnte Lösung zu erhalten, was die Ausbeute

bedeutend verringerte, ungelöst in die verdünnte kalte Senföllösung nach und nach eintrug, worin sich dieselben leichter als in reinem Alkohol lösten.

Zur Untersuchung wurden die Reactionsproducte, die sich meistens nach kurzer Zeit, manchmal aber auch erst nach mehreren Tagen immer schön krystallisirt ausschieden, mittelst der Saugpumpe sorgfältig abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Sodann wurden sie während 24 Stunden im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und der Untersuchung und Analyse unterworfen.

Ein Trocknen bei höherer Temperatur im Trockenschrank war wegen der Leichtigkeit, mit welcher bisweilen die Umlagerung stattfand, nicht statthaft. Um zur höher schmelzenden isomeren Verbindung zu gelangen, wurde das Carbazid in siedendem Alkohol gelöst und eine Spur Salzsäure zugesetzt. Bisweilen fand die Umlagerung, wenn sie überhaupt möglich war, sehr leicht und vollständig statt, während in einigen Fällen zur vollständigen Ueberführung in die β-Verbindung ein längeres Kochen der Lösung mit etwas Salzsäure erforderlich war.

Als allgemeine Eigenschaft der β-Verbindungen ist ihre geringere Löslichkeit im Vergleich zu der zugehörigen α-Verbindung anzuführen. Besonders auffallend zeigte sich dies einige Male bei Eisessig als Lösungsmittel.

Aeusserlich zeigten im Allgemeinen die beiden isomeren Verbindungen keine Verschiedenheit, das heisst Farbe und Krystallform waren dieselben.

Nur einmal fand ich zwischen der α- und β-Verbindung einen merkwürdigen äusserlichen Unterschied, und zwar bei den aus p-Bromphenylhydrazin und Phenylsenföl erhaltenen Carbaziden, die ich in grösserer Menge dargestellt habe. Es zeigte sich nämlich nach dem Umkrystallisiren eines Theiles des α-Carbazids aus heissem Alkohol zum Zwecke der Reinigung der etwas gelblich gefärbten Krystalle, dass eine theilweise Umlagerung stattgefunden hatte und sich die beiden Isomeren getrennt ausgeschieden hatten. Es bereitete keine Schwierigkeiten, die durch ihren verschiedenen Glanz sich ganz bedeutend unterscheidenden, sehr schön und gross ausgebildeten Krystalle mechanisch von einander zu trennen und durch den Schmelzpunkt zu zeigen, dass ich in der That die beiden Isomeren erhalten hatte. Ich habe an anderen Carbaziden diese Erscheinung nicht weiter untersuchen können, da ich gewöhnlich nur mit kleineren Mengen arbeiten konnte.

Die in der Untersuchung erhaltenen Schmelzpunkte sind ohne Ausnahme nicht der Correctur unterworfen worden.

Die Bezeichnung der dargestellten Carbazide ist nach der Pulvermacher'schen Nomenclatur durchgeführt worden.

Untersuchung.

Es war nicht uninteressant zu untersuchen, ob nicht analog auch das Diphenylsemicarbazid, das aus

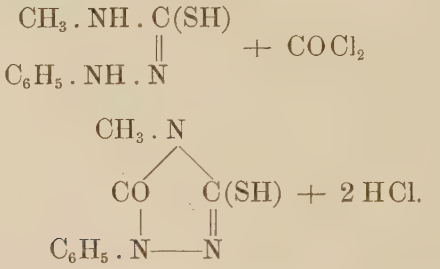
Phenylhydrazin und Phenylcyanat bereits von Freund (Ber. 23, 2821) erhalten worden war, Isomerie-Erscheinungen zeigen würde. Freund hatte als Lösungsmittel wasserfreien Aether verwandt und als Schmelzpunkt für das Carbazid 173° gefunden.

Ich versuchte die Darstellung mit wasser- und salzsäurefreiem Chloroform als Lösungsmittel, wobei ich stark abkühlte. Ich erhielt als Schmelzpunkt des Carbazids 172°, konnte aber weder durch Schmelzen und darauffolgendes Umkrystallisiren, noch durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Carbazids mit etwas Salzsäure eine höher schmelzende Verbindung darstellen.

Marckwald hatte nur die Einwirkung von Phosgen auf das des Phenylsenföl und Phenylhydrazin erhaltene Carbazid untersucht, und es war daher noch nicht sicher, dass das aus Methylsenföl und Phenylhydrazin dargestellte Semicarbazid in gleicher Weise mit Phosgen reagiren würde. Aus diesem Grunde führte ich zunächst diesen Versuch aus.

7 g des α-(1)-Phenyl-(4)-methylthiosemicarbazids wurden nach und nach unter häufigem Umschütteln in eine Lösung von Phosgen in Toluol eingetragen und die entsprechende breiige Masse nach 24 Stunden in eine Schale gebracht, um das Phosgen und Toluol zur Verdunstung zu bringen. Sodann wurde das Product längere Zeit mit ammoniakalischem Wasser ausgekocht und diese Lösung vom Ungelösten abfiltrirt. Durch Zusatz von Salzsäure zum Filtrat erhielt ich eine dichte, schneeweisse Masse, die sorgfältig abge-

saugt und mit viel Wasser gewaschen wurde. Dieser Körper stellt das Phenyl-methylimidobiazolonyl-μ-merkaptan dar und ist nach folgender Gleichung entstanden:



Er ist sehr leicht löslich in Alkalien und Alkohol, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 208°. Ausbeute ca. 2,5 g.

Analyse des Merkaptans:

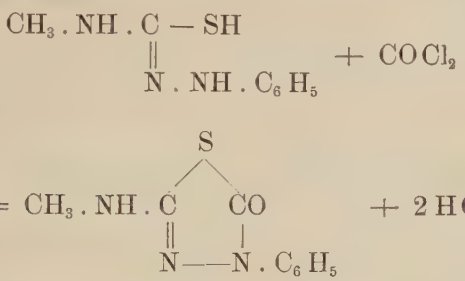
I. 0,1966 g Substanz gaben 0,3748 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

II. 0,2371 g Substanz gaben 41,3 ccm N bei 16° und 765,14 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_9H_9N_3SO$:	Gefunden: I.	II.
C = 52,17 %	52,00 %	—
H = 4,35 „	4,49 „	—
N = 20,29 „	—	20,44 %.

Bei der Phosgenreaction entsteht, wie obige Gleichung zeigt, Salzsäure, die einen Theil des α-Carbazids in das β-Carbazid überführt und so

ausserdem neben dem Merkaptan ein Thiobiazolon entstehen lässt nach folgender Gleichung:



Dieser Körper, der beim Auskochen mit Ammoniak und Filtriren im Filter zurückgeblieben war, war vollständig unlöslich in Alkalien und Wasser, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, woraus er umkrystallisirt wurde. Ausbeute ca. 3 g. Bildet sehr zarte, verfilzte, farblose Nädelchen und schmilzt bei 240°.

Analyse des Phenyl-methylamidothiobiazolons:

I. 0,1931 g Substanz gaben 0,3685 g CO_2 und 0,0799 g H_2O.

II. 0,2056 g Substanz gaben 35,4 ccm N bei 13,2° und 771,8 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_9H_9N_3SO$:	Gefunden: I.	II.
C = 52,17 %	52,05 %	—
H = 4,35 „	4,60 „	—
N = 20,29 „	—	20,64 %.

3 g des β-Carbazids in derselben Weise mit

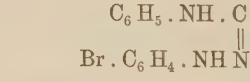
Phosgen behandelt ergaben nur das in Ammoniak unlösliche Thiobiazolon vom Schmelzpunkt 240°. Somit sehen wir, dass auch dieses Carbazid in derselben Weise mit Phosgen reagirt, wie das von Marckwald untersuchte Diphenylthiosemicarbazid.

Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin auf Senföle.

Darstellung des p-Bromphenylhydrazins (Ber. 26, 2190. Michaelis).

Dasselbe wird erhalten durch Bromiren von in Salzsäure suspendirtem salzsauren Phenylhydrazin, Abpressen des erhaltenen p-Bromphenylhydrazinchlorhydrats und Zersetzen dieses Salzes in wässriger Lösung mit Natronlauge. Die abgeschiedene Base wird mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren aus heissem Wasser umkrystallisirt. Schmelzpunkt 106°.

α (1) p-Bromphenyl-(4)-phenylthiosemicarbazid.



Erhalten aus p-Bromphenylhydrazin und Phenylsenföl. Eigenschaften: Lange, farblose, glänzende Nadeln, die zu Bündeln vereinigt sind. Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig. Unlöslich in Wasser.

Schmelzpunkt 160° C.

Geht bei längerem Erhitzen auf 160° oder beim Erhitzen auf 185° und auch beim Kochen der alkoholischen Lösung mit etwas Salzsäure in die β-Verbindung über.

Analyse:

I. 0,1861 g Substanz gaben 0,1301 g $BaSO_4$.

Die Schwefelbestimmung wurde ausgeführt durch Schmelzen des Körpers mit Kaliumchlorat und Natriumcarbonat im Platintiegel, nachheriges Lösen der Schmelze in Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und Fällen von $BaSO_4$ durch Chlorbaryum.

II. 0,1546 g Substanz gaben 0,2726 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.

III. 0,1676 g Substanz gaben 19,50 ccm N bei 16,5° und 756,7 mm Barometerstand.

IV. 0,1448 g Substanz gaben 0,0868 g AgBr.

Für die Brombestimmung wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure, die, wie sich leider erst nachträglich herausstellte, nicht ganz chlorfrei war, und etwas mehr als der berechneten Menge $AgNO_3$ im Schliessrohr während 6 Stunden auf 220° erhitzt. Sodann wurde der Inhalt des Rohres filtrirt, mit viel Wasser gewaschen und das erhaltene AgBr im gewogenen Tiegel geschmolzen.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_3SBr$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C_{13}	= 156 = 48,45 %	—	48,09 %	—	—
H_{12}	= 12 = 3,73 „	—	4,10 „	—	—
N_3	= 42 = 13,04 „	—	—	13,47 %	—
S	= 32 = 9,94 „	9,60 %	—	—	—
Br	= 80 = 24,84 „	—	—	—	25,50 %
Sa.	322	100,00.			

Moleculargewichtsbestimmung.

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde nach Raoult mit Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt:

I. A (Depressionscoefficient) $= \frac{\Delta G}{100\ g}$.

II. m (Moleculargewicht) $= \frac{K}{A}$.

Δ = Depression, welche durch g Gramm Substanz in G Gramm Lösungsmittel hervorgebracht wird.

K = m. A = Moleculardepression (für Eisessig = 39).

Eisessig = G = 20,71 g.

Substanz = g = 0,4151 g.

Δ = 4,828 — 4,58 = 0,240° C.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_3SBr$:	Gefunden:
m = 322	326.

β (1) p-Bromphenyl-(4)-phenylthiosemicarbazid.

$$C_6H_5.NH.C(SH)$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_4.Br.$$

Erhalten aus dem α-Carbazid durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure.

Eigenschaften: Matte, farblose Nadeln, die in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als die α-Verbindung sind. Sehr schwer löslich in Eisessig.

Schmelzpunkt: 200° C.

Analyse:

I. 0,1616 g Substanz gaben 0,2853 g CO_2 und 0,0573 g H_2O.

II. 0,1836 g Substanz gaben 0,1269 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_3SBr$:		Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156	= 48,45 %	48,15 %	—
H_{12}	= 12	= 3,73 „	3,94 „	—
N_3	= 42	= 13,04 „	—	—
S	= 32	= 9,94 „	—	9,71 %
Br	= 80	= 24,84 „	—	—
Summa:	322	100,00 %.		

Moleculargewichtsbestimmung.

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde nach der Beckmann'schen Methode der Siedepunkts-Erhöhung mit Alkohol als Lösungsmittel ausgeführt.

Es ist dann:

$$m = \frac{100 \cdot K \cdot g}{G\,(A_1 - A)}$$

worin:

m = Moleculargewicht,
K = Konstante (für Alkohol = 11,5),
g = g Substanz,
G = g Lösungsmittel,
$(A_1 - A)$ = Siedepunktserhöhung.

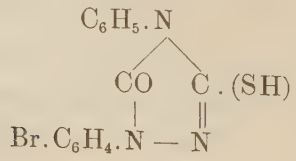
0,4447 g Substanz ergaben in 18,72 g Alkohol $(4{,}151 - 4{,}065) = 0{,}086^0$ C. Siedepunktserhöhung.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_3SBr$:	Gefunden:
m = 322	318.

Einwirkung von Phosgen auf α(1)p-Bromphenyl-(4)-phenylthiosemicarbazid.

8 g des Carbazids wurden in der oben beschriebenen Weise mit Phosgen in Reaction gebracht. Auch hier erhielt ich zwei verschiedene Producte und zwar einmal das (1) p-Bromphenyl-(4)-phenylimidobiazolonyl-μ-merkaptan und zweitens das p-Bromphenylanilidothiobiazolon.

Das erstere, von der Formel:



schmilzt bei 255° C., ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, in Alkalien, aus denen es durch Salzsäure wieder ausgeschieden wird. Das Gewicht des Productes betrug 3,5 g.

Analyse:

I. 0,2013 g Substanz gaben 0,3547 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.

II. 0,3095 g Substanz gaben 33,5 ccm N bei 19° und 748,5 mm Barometerstand.

III. 0,2563 g Substanz gaben 0,1699 g $BaSO_4$.

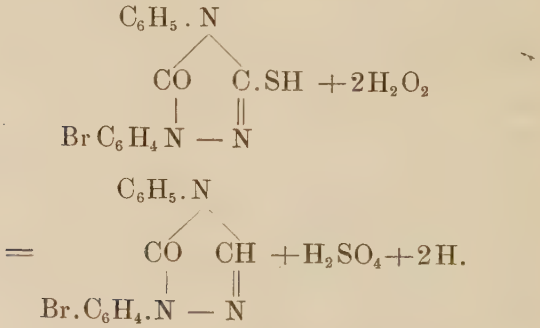
	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_3SOBr$:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{14} =	168	48,28 %	48,06 %	—	—
H_{10} =	10	2,87 „	2,99 „	—	—
N_3 =	42	12,08 „	—	12,25 %	—
S =	32	9,19 „	—	—	9,10 %
O =	16	4,59 „	—	—	—
Br =	80	22,99 „	—	—	—
Summa:	348	100,00.			

Entschwefelung des Merkaptans.

Nach den Marckwald'schen Versuchen ist es leicht möglich, aus den durch die Phosgeneinwirkung erhaltenen Merkaptanen den Schwefel zu eliminiren. Dies versuchte ich in folgender Weise:

2,5 g der Substanz wurden in überschüssiger Sodalösung gelöst, hierauf etwas mehr als die berechnete Menge Wasserstoffsuperoxyd in Lösung zu-

gefügt. Es trat unter schwacher Erwärmung Reaction ein, die nach ca. 1 Stunde beendet war. Inzwischen hatten sich aus der Lösung kleine, gelblich gefärbte Krystalle ausgeschieden, die nach dem Erkalten der Lösung abfiltrirt und mit viel Wasser gewaschen wurden. Die Krystalle wurden sodann aus sehr viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt dieses Körpers, der mit (1) p-Bromphenyl-(4)-phenyl-imidobiazolon zu bezeichnen und nach folgender Formel entstanden ist, lag höher als 300° C. und wurde nicht genauer bestimmt.



Die bei der Reaction entstandene Schwefelsäure wurde im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum nachgewiesen.

Das Imidobiazolon wurde dann zum Zwecke des Nachweises, dass der Schwefel wirklich eliminirt war, mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali im Tiegel der Oxydation unterworfen. Es zeigte sich dabei, dass in der That das Product keinen Schwefel mehr enthielt.

Das Biazolon ist sehr schwer löslich in Alkohol, Wasser, Benzol, dagegen leicht löslich in Eisessig.

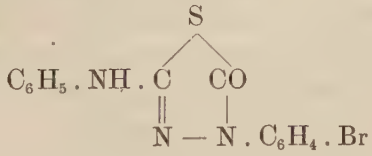
Analyse:

I. 0,2038 g Substanz gaben 0,3964 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.

II. 0,2720 g Substanz gaben 32,6 ccm N bei 20° und 755,5 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_3OBr$:		Gefunden: I.	II.
C_{14} =	168	53,16 %	53,05 %	—
H_{10} =	10	3,16 „	3,50 „	—
N_3 =	42	13,29 „	—	13,62 %
O =	16	—	—	—
Br =	80	—	—	—
	316.			

Das zweite bei der Phosgeneinwirkung erhaltene Product, das p-Bromphenylanilidothiobiazolon,



war beim Auskochen der Phosgenreactionsproducte mit Ammoniak zurückgeblieben. Es wurde aus heissem Alkohol, worin es nur schwer löslich ist, umkrystallisirt und so in fast weissen, verfilzten, zarten Nädelchen erhalten. Die Ausbeute betrug ca. 3 g. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 216—218°.

Analyse:

I. 0,1963 g Substanz gaben 0,3464 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.

II. 0,3052 g Substanz gaben 32,5 ccm N bei 19,7° und 758,8 mm Barometerstand.

III. 0,2342 g Substanz gaben 0,1572 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_3SOBr$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{14} =	168	48,28 %	48,13 %	—	—
H_{10} =	10	2,87 „	2,93 „	—	—
N_3 =	42	12,08 „	—	12,18 %	—
S =	32	9,19 „	—	—	9,22 %
O =	16	4,59 „	—	—	—
Br =	80	22,99 „	—	—	—
Summa	348	100,00.			

Schliesslich wurden noch 2 g des β-Carbazids der Phosgen-Einwirkung unterworfen. Es zeigte sich dabei, wie vorauszusehen, dass nur das p-Bromphenylanilidothiobiazolon entstehen konnte, was der Schmelzpunkt 216° des aus Alkohol umkrystallisirten Biazolons zur Genüge bewies. Eine Analyse des Biazolons auszuführen, wurde deshalb unterlassen.

α (1) p-Bromphenyl-(4)-methylthiosemicarbazid.

$$CH_3 . NH . C(SH)$$
$$\|$$
$$Br . C_6H_4 . NH . N.$$

Erhalten aus p-Bromphenylhydrazin und Methylsenföl. Schmelzpunkt 133°. Geht bei 145° in die

β-Verbindung über. Bildet farblose, lange, glänzende Nädelchen und Blättchen, die leicht löslich in heissem Alkohol, in kaltem Aceton, Eisessig, weniger löslich in kaltem Alkohol und Aether sind. Unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,1592 g Substanz gaben 0,1456 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{10}N_3BrS$:	Gefunden:
S = 12,31 %	12,56 %.

β (1) p-Bromphenyl-(4)-methylthiosemicarbazid.

$$CH_3 . NH . C(SH)$$
$$\parallel$$
$$N . NH . C_6H_4 . Br.$$

Erhalten aus der α-Verbindung durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure. Schmelzpunkt: 199°. Ist in oben erwähnten Lösungsmitteln schwerer löslich als die α-Verbindung.

α (1) p-Bromphenyl-(4)-äthylthiosemicarbazid.

$$C_2H_5 . NH . C(SH)$$
$$\parallel$$
$$Br . C_6H_4 . NH . N.$$

Erhalten aus p-Bromphenylhydrazin und Aethylsenföl. Schmelzpunkt: 145° — 146°. Geht beim Schmelzen in die β-Verbindung über. Bildet farblose Blättchen, die ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in den heissen Lösungsmitteln, in Aceton und Eisessig löslich sind.

Analyse:

0,2065 g Substanz gaben 0,1789 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{12}N_3BrS$:	Gefunden:
S = 11,68 %	11,90 %.

β (1) p-Bromphenyl-(4)-äthylthiosemicarbazid.

$$C_2H_5 . NH . C(SH) \\ \| \\ N . NH . C_6H_4 . Br.$$

Erhalten aus der α-Verbindung durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure.

Schmelzpunkt: 189—190° C.

Auch diese beiden Carbazide wurden der Phosgen-Einwirkung unterworfen und es zeigte sich ganz ebenso, wie vorher, dass aus dem α-Carbazid sowohl das Merkaptan: (1) p-Bromphenyl- (4)-äthylimidobiazolonyl-μ-merkaptan

$$C_2H_5 . N \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad C(SH) \\ | \quad \| \\ Br . C_6H_4 . N \; . \; N$$

als auch das Thiobiazolon

$$S \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_2H_5 . NH . C \quad CO \\ \| \quad | \\ N \; - \; N . C_6H_4 . Br$$

(p-Bromphenyl-äthylamidothiobiazolon)

erhalten wurde, während die β-Verbindung nur das letztere lieferte. Getrennt wurden die beiden Producte durch Auskochen mit Ammoniak, Filtriren und Fällen des Merkaptans mit Salzsäure. Das Merkaptan war sehr leicht löslich in Alkalien und Alkohol. Schmelzpunkt 190°. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen.

Analyse:

I. 0,2008 g Substanz gaben 0,2952 g CO_2 und 0,0623 g H_2O.

II. 0,2365 g Substanz gaben 29,7 ccm N bei 18,8° und 752,7 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_3SOBr$:		Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120	40,00 %	40,10 %	—
H_{10}	= 10	3,33 „	3,45 „	—
N_3	= 42	14,00 „	—	14,29 %
S	= 32	—	—	—
O	= 16	—	—	—
Br	= 80	—	—	—
	300.			

Das Thiobiazolon schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 244°. Es ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol, ganz unlöslich in Alkalien und Wasser. Krystallisirt aus Alkohol in sehr zarten, verfilzten Nädelchen.

Analyse:

I. 0,1865 g Substanz gaben 0,2715 g CO_2 und 0,0565 g H_2O.

II. 0,2522 g Substanz gaben 31,0 ccm N bei 17,0° und 755,5 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_3SOBr$:		Gefunden: I.	II.
C_{10} =	120	40,00 %	39,89 %	—
H_{10} =	10	3,33 „	3,38 „	—
N_3 =	42	14,00 „	—	14,18 %
S =	32	—	—	—
O =	16	—	—	—
Br =	80	—	—	—
	300.			

Einwirkung von Methyljodid auf α- und β(1)p-Bromphenyl-(4)-äthylthiosemicarbazid.

Nach Marckwald sollen sich die Methyljodid-Additionsproducte der isomeren Carbazide in ähnlicher Weise wie die Muttersubstanzen durch die Schmelzpunkte von einander unterscheiden. Die Einwirkung von Methyljodid sollte für das β-Carbazid nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C_2H_5 . NH . C(SH) \underset{N . NH . C_6H_4Br}{\overset{\|}{}} + CH_3 . J$$

$$= C_2H_5 . NH . C - SCH_3 \underset{N . NH . C_6H_4Br}{\overset{\|}{}} . HJ$$

Um diesen Versuch auszuführen, löste ich 2 g des

α- und 2 g des β-Carbazids in Aceton und liess die Lösung, nachdem mit überschüssigem Jodmethyl versetzt worden war, in enghalsigen Gefässen längere Zeit stehen, um das Aceton nur langsam zum Verdunsten zu bringen. Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln konnte ich es jedoch nicht vermeiden, dass nach 14tägigem Stehen beide Lösungen zu einem syrupartigen Rückstand eingetrocknet waren, in dem kleine, ca. 1 mm Durchmesser besitzende Blättchen und Würfel suspendirt waren. Ich trennte einen Theil dieser wasserklaren Kryställchen mechanisch von der Schmiere und reinigte sie durch Waschen mit etwas Alkohol.

Es zeigte sich nun in der That, dass beide erhaltenen Reactionsproducte sich durch die Schmelzpunkte in ähnlicher Weise wie die Muttersubstanzen unterschieden.

Schmelzpunkte: 196° bezügl. 263°.

Bei dem niedriger schmelzenden Product konnte ich noch die leichte Löslichkeit in kaltem Wasser feststellen, während ich aus Mangel an Material von weiteren Untersuchungen absehen musste.

(1) p-Bromphenyl-(4)-allylthiosemicarbazid.

$$C_3H_5 . NH . C . (SH)$$
$$\parallel$$
$$N . NH . C_6H_4 . Br.$$

Erhalten aus p-Bromphenylhydrazin und Allylsenföl.

Die aus Allylsenföl erhaltenen Carbazide eignen

sich schlecht für die Untersuchung, da sie meistens sehr leicht in kaltem Alkohol und Aether löslich und daher nur sehr schwer zur Krystallisation zu bringen sind. Beispielsweise erhielt ich dieses Carbazid erst nach viertägigem Stehen der Lösung, was vielleicht mit dazu beigetragen haben mag, dass ich nur die β-Verbindung erhielt.

Eigenschaften: Kleine, farblose Blättchen, die sehr leicht löslich sind in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig. Unlöslich in Wasser.

Schmelzpunkt: 149—150°.

Lässt sich durch kein Mittel in das Isomere überführen und wird daher wahrscheinlich die β-Verbindung sein.

Analyse:

0,2163 g Substanz gaben 0,1732 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_3BrS$:	Gefunden:
S = 11,19 %	11,00 %.

Einwirkung von m-Bromphenylhydrazin auf Senföle.

Das angewandte m-Bromphenylhydrazin erhielt ich käuflich bei Dr. Geisler und Dr. Bauke, die es aus m-Bromanilin auf dieselbe Weise wie Phenylhydrazin aus Anilin darstellten und es durch Destillation im Vacuum als Flüssigkeit erhielten.

(1) m-Bromphenyl-(4)-phenylthiosemicarbazid.

$C_6H_5.NH.C.(SH)$

$N.NH.C_6H_4.Br.$

Erhalten aus m-Bromphenylhydrazin und Phenylsenföl.

Eigenschaften: Krystallisirt aus Alkohol in zarten, farblosen, zu Bündeln vereinigten Nadeln, die sich ziemlich leicht lösen in kaltem Aether und Alkohol, und sehr leicht löslich sind in den heissen Lösungsmitteln, in Aceton, Eisessig. Unlöslich in Wasser.

Schmelzpunkt: 113°.

Zeigt keine Isomerie-Erscheinung.

Analyse:

0,3018 g Substanz gaben 34,7 ccm N bei 20,0° und 758 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_3BrS$:	Gefunden:
N = 13,04 %	13,11 %.

(1) m-Bromphenyl-(4)-methylthiosemicarbazid.

$CH_3.NH.C.(SH)$

$N.NH.C_6H_4.Br.$

Erhalten aus m-Bromphenylhydrazin und Methylsenföl. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen, körnigen Krystallen von mattem Aussehen. Ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton. Unlöslich in Wasser.

Schmelzpunkt: 127—128°.

Zeigt keine Isomerie-Erscheinung.

Analyse:

0,2876 g Substanz gaben 40,7 ccm N bei 18,5° C. und 764 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_8H_{10}N_3BrS$:	Gefunden:
N = 16,15 %	16,39 %.

Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin auf Senföle.

Darstellung von p-Nitrophenylhydrazin (Ber. 25, 119. Purgotti). 30 g p-Nitroanilin wurden in 200 g warmer concentrirter Salzsäure gelöst und mit 15 g Natriumnitrit diazotirt. Die so bereitete Diazobenzolchloridlösung wurde langsam in eine stark abgekühlte Lösung von 300 g Natriumsulfit in 600 g Wasser unter stetem Umrühren eingegossen. Sodann wurde die Temperatur dieser Lösung ganz allmählich auf 90° gesteigert und bei dieser Temperatur erhalten, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet. Entgegen Purgotti's Angabe bildeten sich bei dieser Darstellungsweise keine harzigen Nebenproducte. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von gelbem, hydrazinsulfosaurem Salz. Derselbe wird sorgfältig abgesaugt und mit conc. Salzsäure in der Wärme übergossen. Das hydrazinsulfosaure Salz löst sich zunächst in der Säure, kommt aber nach kurzer Zeit schon in der Wärme als schön krystallisirter rother Krystallbrei von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin heraus. Das salzsaure Salz wird nach

dem Erkalten möglichst vollständig durch Abpressen von der Säure befreit, in heissem Wasser gelöst und mit Natriumacetat zersetzt. Die freie Base scheidet sich dabei in dichten hellgelben Flocken aus, die abgesaugt und mit viel kaltem Wasser gewaschen wurden.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, woraus das Hydrazin in orange bis blaurothen Blättchen und Nadeln krystallisirt, schmolz es bei 155—157°.

Ausbeute ca. 65 % des angewendeten Nitroanilins.

α (1) p-Nitrophenyl-(4)-phenylthiosemicarbazid.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.C.(SH) \\ \qquad\qquad\quad \| \\ NO_2.C_6H_4.NH.N. \end{array}$$

Erhalten aus p-Nitrophenylhydrazin und Phenylsenföl.

Eigenschaften: Krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Blättchen. Ist ausserordentlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether; etwas mehr in heissem Alkohol. Leicht löslich in Aceton, weniger in Eisessig. Ganz unlöslich in Wasser.

Schmelzpunkt: 198—200°. Es sintert bei dieser Temperatur nur unbedeutend zusammen und geht dabei in die β-Verbindung über.

Analyse:

0,2418 g Substanz gaben 42,0 ccm N bei 18,5° C. und 758 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4SO_2$:	Gefunden:
N = 19,44 %	19,96 %.

β(1)p-Nitrophenyl-(4)-phenylthiosemicarbazid.

$$C_6H_5.NH.C.(SH)$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_4.NO_2.$$

Erhalten aus der α-Verbindung durch sehr langes Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure.

Schmelzpunkt: 220°. Besitzt dieselbe Löslichkeit, wie die α-Verbindung.

α(1)p-Nitrophenyl-(4)-methylthiosemicarbazid.

$$CH_3.NH.C(SH)$$
$$\|$$
$$NO_2.C_6H_4.NH.N.$$

Erhalten aus p-Nitrophenylhydrazin und Methylsenföl.

Eigenschaften: Kleine, bräunlich gelbe Säulen. Sehr wenig löslich in Alkohol, etwas besser in heissem; ziemlich leicht in Aceton und Eisessig; ganz unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt: 206°. Sintert deutlich zusammen, wobei es in die β-Verbindung übergeht.

Analyse:

0,1865 g Substanz gaben 40,4 ccm N bei 18,8° C. und 763 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_8H_{10}N_4SO_2$:	Gefunden:
N = 24,78 %	25,02 %.

β (1) p-Nitrophenyl-(4)-methylthiosemicarbazid.

$$CH_3.NH.C(SH)$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_4.NO_2.$$

Erhalten aus der α-Verbindung durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure. Zeigt dieselbe Löslichkeit wie die α-Verbindung und schmilzt bei 233° C.

Einwirkung von o-Nitrophenylhydrazin auf Senföle.

Darstellung von o-Nitrophenylhydrazin (Jahresberichte d. Chemie 1889, 1274). Man löst 10 g o-Nitroanilin in 100 g conc. warmer Salzsäure, kühlt ab, wobei sich das Salz theilweise ausscheidet, und diazotirt bei niederer Temperatur mit 5 g Natriumnitrit in 35 g Wasser. Ist nach mehrmaligem Umschütteln alles gelöst, so fügt man tropfenweise eine Lösung von 32 g Zinnchlorür in 32 g conc. Salzsäure hinzu, wobei die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigen darf. Der dabei entstandene gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei man das Zinndoppelsalz des salzsauren o-Nitrophenylhydrazins in dicken Prismen erhält. Nach dem Entzinnen mittelst Schwefelwasserstoff scheiden sich aus dem heissen Filtrat gelbe Blätter von salzsaurem Hydrazin ab, die in heisser wässriger Lösung mit Natriumacetat zersetzt werden. Dabei scheidet sich die Base sofort sehr rein in langen, ziegelrothen Nadeln ab, die ab-

gesaugt, getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt werden, woraus man sie in ziegelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 90° C. erhält.

(1) o-Nitrophenyl-(4)-phenylthiosemicarbazid.

$$C_6H_5.NH.C.(SH)$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_4.NO_2.$$

Erhalten aus o-Nitrophenylhydrazin und Phenylsenföl.

Eigenschaften: Gelbbraune, körnige Krystalle, die wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig löslich sind. Unlöslich in Wasser.

Schmelzpunkt: 185—186°.

Zeigt, wie alle aus o-Nitrophenylhydrazin dargestellten Carbazide, keine Isomerie-Erscheinung.

Analyse:

I. 0,2162 g Substanz gaben 37,60 ccm N bei 18,5° C. und 753,36 mm Barometerstand.

II. 0,1777 g Substanz gaben 0,1428 g $BaSO_4$.

Diese Schwefelbestimmung wurde im Einschliessrohr ausgeführt, da die gewöhnlich angewandte Methode durch Oxydiren der Substanz mit Kaliumchlorat und Natriumcarbonat im Tiegel ganz ungenaue Resultate ergab. Die Substanz wurde mit rauchender Salpetersäure während 2 Stunden im Rohr auf 260° erhitzt. Sodann wurde die Lösung auf dem Wasserbade wiederholt unter Zusatz von etwas Salzsäure eingedampft

und schliesslich in Wasser aufgenommen. Daraus wurde durch $BaCl_2$ das $BaSO_4$ gefällt.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4SO_2$:	Gefunden:
N = 19,44 %	19,99 %
S = 11,11 „	11,04 „ .

(1) o-Nitrophenyl-(4)-methylthiosemicarbazid.

$$CH_3 . NH . C . (SH)$$
$$\parallel$$
$$N . NH . C_6H_4 . NO_2.$$

Erhalten aus o-Nitrophenylhydrazin und Methylsenföl.

Eigenschaften: Bildet kleine, grüngelb gefärbte, dicke Säulen, die sich ziemlich leicht lösen in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in Aceton, weniger in Eisessig. Unlöslich in Wasser.

Schmelzpunkt: 201—202°.

Analyse:

0,1327 g Substanz gaben 28,5 ccm N bei 16° und 754,3 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_8H_{10}N_4SO_2$:	Gefunden:
N = 24,78 %	24,84 %.

(1) o-Nitrophenyl-(4)-äthylthiosemicarbazid.

$$C_2H_5 . NH . C - SH$$
$$\parallel$$
$$N . NH . C_6H_4 . NO_2.$$

Erhalten aus o-Nitrophenylhydrazin und Aethylsenföl.

Eigenschaften: Bildet gelbbraun gefärbte, prismatische Nadeln, die sich leicht lösen in Alkohol, Aether, sehr leicht in Aceton und Eisessig. Unlöslich in Wasser.

Schmelzpunkt: 167—168°.

Analyse:

0,2598 g Substanz gaben 51,1 ccm N bei 20,0° und 767 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_9H_{12}N_4SO_2$:	Gefunden:
N = 22,50 %	22,70 %.

(1) o-Nitrophenyl-(4)-allylthiosemicarbazid.

$$C_3H_5 . NH . C(SH) \parallel N . NH . C_6H_4 . NO_2.$$

Erhalten aus o-Nitrophenylhydrazin und Allylsenföl.

Eigenschaften: Gelbbräunlich gefärbte Blättchen, die sehr leicht löslich sind in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig. Unlöslich in Wasser.

Schmelzpunkt: 166—167°.

Analyse:

0,2026 g Substanz gaben 40,5 ccm N bei 20° und 748,6 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_4SO_2$:	Gefunden:
N = 22,22 %	22,50 %.

Einwirkung von m-Nitrophenylhydrazin auf Senföle.

Darstellung des m-Nitrophenylhydrazins. Dasselbe wird auf genau demselben Wege erhalten wie das o-Nitrophenylhydrazin. Es krystallisirt in dünnen, röthlichgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 93°. Auch die aus diesem Hydrazin erhaltenen Carbazide gaben keine Isomeren.

(1) m-Nitrophenyl-(4)-phenylthiosemicarbazid.

$$C_6H_5 . NH . \underset{\underset{N . NH . C_6H_4 . NO_2}{\|}}{C(SH)}$$

Erhalten aus m-Nitrophenylhydrazin und Phenylsenföl.

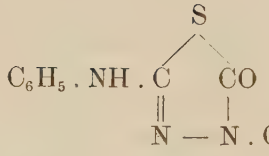
Eigenschaften: Kleine, trübe, gelbe, würflige Krystalle, die sich leicht in heissem Alkohol, Aceton, Eisessig, weniger in kaltem Alkohol lösen. Schmelzpunkt: 164°.

Analyse:

0,2141 g Substanz gaben 35,7 ccm N bei 18,8° und 772,1 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4SO_2$:	Gefunden:
$N = 19{,}44\,\%$	$19{,}50\,\%$.

Eine Einwirkung von Phosgen auf diesen Körper bestätigte die Annahme, dass nur die stabile, höherschmelzende Verbindung des Carbazids vorlag, denn ich erhielt nur das Thiobiazolon:



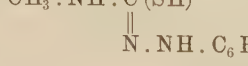
das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, worin es sich sehr schwer löste, den Schmelzpunkt 223° zeigte.

Analyse:

0,2136 g Substanz gaben 33,7 ccm N bei 19° und 762 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4SO_3$:	Gefunden:
N = 17,83 %	18,12 %.

(1) m-Nitrophenyl-(4)-methylthiosemicarbazid.



Erhalten aus m-Nitrophenylhydrazin und Methylsenföl.

Eigenschaften: Gelbe, prächtig glänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in den heissen Lösungsmitteln und in Aceton und Eisessig. Unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt: 176—177°.

Analyse:

0,1967 g Substanz gaben 41,7 ccm N bei 18,8° und 765,5 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_8H_{10}N_4SO_2$:	Gefunden:
N = 24,78 %	24,68 %.

Einwirkung von o-Tolylhydrazin auf Senföle.

Das Hydrazin wurde dargestellt aus dem käuflichen Chlorhydrat durch Lösen desselben in heissem Wasser, Filtriren von harzigen Nebenproducten und durch Zersetzen der Lösung nach dem Erkalten mit Natronlauge. Die Base scheidet sich dabei in weissen Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden und sich sehr leicht an der Luft zersetzten.

(1) o-Tolyl-(4)-phenylthiosemicarbazid.

$$C_6H_5.NH.C(SH)$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_4.CH_3.$$

Erhalten aus o-Tolylhydrazin und Phenylsenföl. Schmelzpunkt: 146—147°.

(1) o-Tolyl-(4)-äthylthiosemicarbazid.

$$C_2H_5.NH.C(SH)$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_4.CH_3.$$

Erhalten aus o-Tolylhydrazin und Aethylsenföl. Schmelzpunkt: 130—131°.

Diese beiden letzten Carbazide waren bereits früher von Dixon (Chem. Soc. 1890, I, 261) dargestellt worden. Da aber zu jener Zeit noch nichts

von den Isomerie-Erscheinungen der Carbazide bekannt gewesen war, hielt ich es für nöthig, die beiden Carbazide noch einmal zu untersuchen. Ich fand aber, dass die Schmelzpunkte mit den von Dixon angegebenen übereinstimmten, und dass die aus o-Tolylhydrazin dargestellten Semicarbazide überhaupt keine Isomeren geben. Dixon hatte für beide Körper die Schmelzpunkte um einen Grad tiefer gefunden.

(1) o-Tolyl-(4)-methylthiosemicarbazid.

$$CH_3 . NH . C(SH) \\ \| \\ N . NH . C_6H_4 . CH_3.$$

Erhalten aus o-Tolylhydrazin und Methylsenföl.

Eigenschaften: Farblose Krystallblättchen, die sich leicht lösen in Aceton, Eisessig, heissem Alkohol, Chloroform, weniger leicht in kaltem Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser.

Schmelzpunkt: 158—159°.

Analyse:

0,1757 g Substanz gaben 33,8 ccm N bei 18,8° und 746,55 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_9H_{13}N_3S$:	Gefunden:
N = 21,54 %	21,73 %.

Aus dem p-Tolylhydrazin hatte Marckwald bereits ein Carbazid dargestellt und zwar das (1)p-Tolyl-(4)-phenylthiosemicarbazid und dabei gefunden, dass

dasselbe Isomerie-Erscheinung zeigte. Ich hielt es daher nicht für nöthig, noch weitere Carbazide aus diesem Hydrazin darzustellen.

Einwirkung von o-Hydrazinanisol auf Senföle.

Darstellung von o-Hydrazinanisol (Ann. 221).

20 g o-Anisidin werden in 35 g conc. Salzsäure und 300 g Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotirt und in eine Lösung von 50 g Natriumsulfit in 100 g Wasser eingetragen. Das dabei als gelber krystallinischer Brei ausfallende o-diazoanisolsulfosaure Natrium wird abgesaugt, in wenig warmem Wasser gelöst und mit Essigsäure und Zinkstaub zu dem entsprechenden hydrazinsulfosauren Salz reducirt. Dasselbe fällt nach dem Erkalten der Lösung als weisser krystallinischer Brei aus, der, wiederum abgesaugt, mit wenig conc. Salzsäure übergossen und schwach erwärmt wird. Aus dieser Lösung wird die freie Base durch Schütteln mit Natronlauge als dunkel gefärbtes Oel abgeschieden. Nachdem dieses Oel mit Aether aufgenommen und dieser zur Verdunstung gebracht ist, wird es nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat der fractionirten Destillation unterworfen. Das bei 245° Uebergehende wird getrennt aufgefangen und erstarrt in der Vorlage. Das so erhaltene Product wurde, ohne weiter gereinigt zu sein, für die Darstellung der Carbazide verarbeitet.

(1) o-Methoxyphenyl-(4)-phenylthiosemicarbazid.

$$C_6H_5.NH.C(SH)$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_4(OCH_3).$$

Erhalten aus o-Hydrazinanisol und Phenylsenföl.

Eigenschaften: Farblose, glänzende Blättchen, die sich sehr leicht lösen in heissem Alkohol, Eisessig, Aceton. Weniger leicht in Aether, kaltem Alkohol. Unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt: 150—151°. Geht beim Erhitzen bis auf 180° in ein syrupförmiges Product über und zeigt keine Isomerie-Erscheinung.

Analyse:

0,3004 g Substanz gaben 40,9 ccm N bei 17° C. und 748,6 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3SO$:	Gefunden:
N = 15,39 %	15,59 %.

(1) o-Methoxyphenyl-(4)-methylthiosemicarbazid.

$$CH_3.NH.C(SH)$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_4(OCH_3).$$

Erhalten aus o-Hydrazinanisol und Methylsenföl.

Eigenschaften: Kleine, dicke, farblose Säulen, die sich sehr leicht lösen in Aceton, Eisessig, Chloroform, heissem Alkohol, ziemlich leicht auch in kaltem Alkohol, weniger in Aether, aber ganz unlöslich in Wasser sind. Schmelzpunkt: 153°. Zersetzt sich beim Schmelzen und zeigt keine Isomerie-Erscheinung.

Analyse:

0,2377 g Substanz gaben 40,5 ccm bei 17,7° C. und 765,9 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_9H_{13}N_3SO$:	Gefunden:
N = 19,91 %	19,86 %.

Zur Vollständigkeit meiner Untersuchungen versuchte ich, auch das p-Hydrazinanisol zu gewinnen, um damit Versuche anzustellen. Ich will gleich vorausschicken, dass mir die Darstellung dieses Hydrazins nicht gelungen ist, und dass ich daher darauf verzichten musste, die aus ihm darzustellenden Carbazide der Untersuchung zu unterwerfen.

Ich versuchte wiederholt die Darstellung des p-Hydrazinanisols aus p-Anisidin genau so wie die der o-Verbindung. Als einziger Unterschied ist dabei die intensive blauviolette Färbung der salzsauren Lösung des p-Anisidins beim Diazotiren zu erwähnen, im Uebrigen jedoch verlaufen die Reactionen anscheinend ganz ebenso, wie bei der o-Verbindung. Als ich jedoch das nach dem Fractioniren erhaltene Product, das bei 260—290° übergegangen war, untersuchte, fand ich, dass es unverändertes Anisidin war. Dasselbe Resultat ergab ein zweiter Versuch, bei dem ich im Vacuum destillirt hatte. Bei einem dritten Versuche suchte ich die Destillation überhaupt zu vermeiden, da ich glaubte, dass dabei die Zersetzung des Hydrazins in das Anisidin stattgefunden hätte, indem ich nach dem Extrahiren der abgeschiedenen öligen Base mit Aether denselben zur Verdunstung

brachte und den zurückgebliebenen, in Nadeln krystallisirenden Körper durch Abpressen von anhaftenden Schmieren befreite. Aber auch dieser Körper erwies sich bei der Untersuchung als Ausgangsmaterial.

Ebenso wenig Glück hatte ich mit der Darstellung nach V. Meyer durch Reduciren mit Zinnchlorür.

Ich musste daher nach diesen vergeblichen Versuchen darauf verzichten, mich mit der Untersuchung der aus p-Hydrazinanisol zu gewinnenden Carbazide zu beschäftigen.

Fassen wir zum Schlusse die ganze Untersuchung kurz zusammen, so zeigt sich, dass die aus den p-substituirten Phenylhydrazinen dargestellten Thiosemicarbazide Isomerie-Erscheinungen zeigen und mit Phosgen zweierlei Producte ergeben, während dies bei den o- und m-Verbindungen nicht der Fall ist. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die aus den o- und m-substituirten Phenylhydrazinen erhaltenen Carbazide, wenn sie vielleicht unter anderen Bedingungen, z. B. aus anderen Lösungsmitteln und unter bedeutender Abkühlung dargestellt würden, ebenfalls Isomere ergeben würden; nach den bis jetzt angestellten Untersuchungen ist dies aber sehr unwahrscheinlich, und man kann daher annehmen, dass überhaupt nur die aus p-substituirten Phenylhydrazinen erhaltenen Thiosemicarbazide die Eigenthümlichkeit besitzen, Isomere zu bilden.

Der experimentelle Theil der vorstehenden Arbeit wurde zum grössten Theil ausgeführt im zweiten chemischen Universitätslaboratorium und im Laboratorium der Herren Dr. Geisler und Dr. Bauke vollendet.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrath Professor Dr. Landolt für das mir in so reichem Maasse bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen; auch ist es mir eine willkommene Pflicht, Herrn Dr. W. Marckwald für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir zu Theil gewordene liebenswürdige Unterstützung und ebenso Herrn Dr. Berndt für seine Bemühungen herzlichst zu danken.

Thesen.

I.

Zur Bildung stereoisomerer Thiosemicarbazide aus substituirten Phenylhydrazinen ist erforderlich, dass sich der Substituent in Para-Stellung zur Imidgruppe befindet.

II.

Die Bildung von Anilinschwarz beruht auf Oxydation des Anilins.

III.

Zur Uebertragung von elektrischer Energie auf weite Strecken ist am vortheilhaftesten Drehstrom zu verwenden.

Vita.

Natus sum Hermannus Illgen anno MDCCCLXIX die 21. m. Oct. Crimmitschaviae in Saxoniae urbe patre Hermanno, matre Emilia e gente Pfau, parentibus carissimis, quos adhuc vivere ex animo gaudeo. Fidem confiteor evangelicam. Per sex annos scholam frequentavi Crimmitschaviensem, tum per septem annos in gymnasio reali Zwickaviensi litteris imbutus sum, quod examine absoluto maturitatis reliqui anno MDCCCLXXXIX, ut polytechnicum Dresdniense adirem. Sequenti anno Berolinum me contuli, ubi universitatem litterarum Berolinensem adii ibique rebus physicis, philosophicis, mineralogicis, maxime chemicis operam dedi.

Docuerunt me viri doctissimi, praeclarissimi, spectatissimi Dresdnienses: Fischer, Fuhrmann, Helm, Hempel, Schmitt, Berolinenses: Dilthey, Fischer, Freund, Friedheim, Klein, Kundt (†), Landolt, Pinner, Rammelsberg, Zeller, quibus praeceptoribus optime de me meritis gratias quam maximas non agere non possum.